(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/090449 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 3/12, C08G 65/40, 67/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002991

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. März 2005 (21.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: PCT/EP2004/002965

21. März 2004 (21.03.2004) EP

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TOYOTA MOTORSPORT GMBH [DE/DE]; Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE). EOS GMBH Electro Optical Systems [DE/DE]; Robert-Stirling-Ring 1, 82152 Krailling (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESSE, Peter [DE/DE]; Toyota Motorsport GmbH, Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE). PAUL, Tillmann [DE/DE]; Toyota Motorsport GmbH, Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE). WEISS, Richard [DE/DE]; Toyota Motorsport GmbH, Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE).

- (74) Anwalt: WINTER BRANDL FÜRNISS HÜBNER RÖSS KAISER POLTE PARTNERSCHAFT; Bavariaring 10, 80336 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: POWDER FOR RAPID PROTOTYPING AND ASSOCIATED PRODUCTION METHOD
- (54) Bezeichnung: PULVER FÜR DAS RAPID PROTOTYPING UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG
- (57) Abstract: The invention relates to powders for use in the production of three-dimensional structures or moulded bodies, using layered manufacturing methods and to methods for the economical production of said structures or bodies. Characteristic features of the powders are that they have an excellent flow behaviour and that they enable the moulded body that is produced using the powder in the rapid prototyping process to exhibit significantly improved mechanical or thermal characteristics. According to one particularly advantageous embodiment the powder comprises a first fraction, which is present in the form of essentially spherical powder particles and is formed by a matrix material, and at least one other fraction in the form of strengthening and/or reinforcing fibres, which are preferably embedded in the matrix material.
- (57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung. Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-Werkstoff eingebettet sind.



#### 

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

# Pulver für das Rapid Prototyping und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft allgemein die Herstellung von

5 räumlichen, insbesondere von räumlich komplexen
Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender
Verfahren, wie sie auch unter dem Begriff
"pulverbasiertes generative rapid prototyping" oder
"solid free from fabrication (SFF) Verfahren bekannt

10 sind. Solche pulverbasierte generative rapid prototyping
Verfahren sind beispielsweise unter den Bezeichnungen 3DLasersintern, 3D-Laserschmelzen oder 3D-Drucken bekannt.

Die Erfindung bezieht sich im Besonderen auf ein Pulver

zur Verwendung in einem solchen Verfahren, sowie auf
Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung eines solchen
Pulvers.

Heute bekannte, in der Regel computergesteuerte additive,
automatische Verfahren zur Herstellung von Formkörpern
komplexer Struktur arbeiten mit Schüttungen aus pulvrigen
Werkstoffen, die schichtweise an bestimmten Stellen bzw.
Bereichen so weit erhitzt werden, dass ein Aufschmelzbzw. Versinterungsprozess stattfindet. Zum Heizen wird in
der Regel ein vorzugsweise programmgesteuerter
Laserstrahl oder - bei Verwendung metallischer PulverWerkstoffe - ein energiereicher Elektronenstrahl
verwendet.

Inzwischen sind verschiedene Pulver für diese Technologie entwickelt worden, wobei diesbezüglich beispielsweise auf die Dokumente DE 101 22 492 A1, EP 0 968 080 B1, WO 03/106146 A1 oder DE 197 47 309 A1 im Bereich der Kunststoffpulver oder auf die WO 02/11928 A1 im Bereich der metallischen Pulver verwiesen werden kann.

Damit der Formgebungsprozess problemlos mit hoher Prozessstabilität durchgeführt werden kann, benötigt man Pulverteilchen, die sich durch ein besonders gutes "Fließverhalten" beim Auftragen der Pulverschicht auszeichnen, was dadurch sichergestellt wird, dass die Pulverteilchen möglichst kugelförmig mit möglichst glatter Oberfläche ausgebildet werden.

Bislang hat sich im Besonderen der Werkstoff Polyamid, 10 insbesondere ein höher vernetztes Polyamid, wie PA 11 oder PA 12 für das eingangs beschriebene Verfahren durchgesetzt.

5

35

Allerdings bleibt mit diesem Pulvermaterial das

Einsatzspektrum der damit hergestellten Formkörper
beschränkt. Man hat deshalb bereits verschiedentlich
versucht, die Pulver zu modifizieren, um die mechanischen
Eigenschaften des Formkörpers zu verbessern. Ein Ansatz
wurde darin gesehen, das Thermoplast-Pulver mit

Glaskügelchen oder mit Aluminium-Flocken zu versetzen.

Mit den Glaskügelchen bleibt zwar eine gute Fließfähigkeit erhalten, aber die erzielbaren Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sind begrenzt. Es ist zwar eine Versteifung des Materials möglich (Steigerung des E-Moduls), aber die Zugfestigkeit lässt sich nicht nennenswert steigern, und die erzielbaren Verbesserungen müssen mit einer Versprödung des Materials erkauft werden. Noch stärker ausgeprägt ist diese Problematik bei Verwendung der Aluminium-Flocken.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Sintern oder Schmelzen von pulverförmigen Materialien so zu verbessern, dass unter Beibehaltung der grundsätzlichen Konzeption der Maschine Formkörper mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften herstellbar sind.

- Diese Aufgabe wird durch ein neues Pulver nach den Ansprüchen 1 bzw. 2, sowie durch die Verfahren zur Herstellung derartiger Pulver nach den Ansprüchen 14, 15, 20, 25 bzw. 26 gelöst.
- 10 Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung (Anspruch 1) werden die im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylen-Oxy-1,4-Phenylen-
- 15 Carbonyl-1, 4-Phenylen nach folgender Formel:

gebildet.

Dieses lineare, aromatische Polymer, das unter der Bezeichnung "PEEK" von der Firma Victrex vermarktet wird, ist in der Regel semikristallin und zeichnet sich durch physikalische Eigenschaften, aus, die den bislang bei SLS-Verfahren eingesetzten Werkstoffen in jeder Beziehung weit überlegen sind. Nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und E-Modul sind um ein Vielfaches besser als bei herkömmlichen PA-Pulvern. Es kommt hinzu, dass die thermische Stabilität dieses Werkstoffs so gut ist, dass die aus diesem Werkstoff nach

dem SLS-Verfahren hergestellten Bauteile sogar dort eingesetzt werden können, wo bislang selbst faserverstärkte Kunststoffe überfordert waren.

- Die Erfinder haben erkannt, dass dieses Material unter Heranziehung eines geeigneten Verfahrens, insbesondere durch die Verfahren der Ansprüche 14, 20, 25 und/oder 26 zu weitestgehend glatten und kugelförmigen Pulverpartikeln verarbeitbar ist, die somit eine 10 ausreichend gute Fließfähigkeit des Pulvers garantieren, damit die einzelnen Schichten mit größtmöglicher Präzision aufgetragen werden können. Dabei wird die Erfindung ergänzend von der Idee getragen, das sogenannte PEEK-Pulver vorzugsweise in einem sogenannten "isothermen" Laser-Sinter-Prozess zu verarbeiten, bei dem 15 die Oberfläche der Pulverschüttung auf einer Temperatur gehalten wird, welche um einige wenige Grad unterhalb der relativ hohen Schmelztemperatur des PEEK-Pulvers liegt, und auch die restliche Pulverschüttung beheizt wird,
- diese Temperatur aber meistens unterhalb der Temperatur der Oberfläche der Pulverschüttung liegt.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Pulver bereitgestellt, mit einem ersten in Form von im

25 Wesentlichen sphärischen Pulverteichen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern. Der Matrix-Werkstoff kann dabei ein Kunststoff oder ein Metall sein. Es wurde durch Untersuchungen festgestellt, dass sich dann, wenn der Volumenanteil der Fasern – abhängig von der Faserlängenverteilung – beschränkt bleibt, beispielsweise auf maximal 25%, vorzugsweise auf bis zu 15%, besonders bevorzugt auf bis zu 10%, die Fließfähigkeit des Pulvers

gut beherrschen lässt. Die Versuchsergebnisse zeigen,

dass sich mit PA12 als Matrix-Material bereits mit 10 Vol% Faseranteil (Carbonfasern) eine dreifache Steifigkeit und eine 50%ige Erhöhung der Zugfestigkeit

5

PCT/EP2005/002991

5

10

15

WO 2005/090449

ergibt.

Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist der Faseranteil zu vergrößern. Erfindungsgemäß wird das Pulver mit höherem Faservolumenanteil unter Heranziehung der Herstellungsverfahren nach den Ansprüchen 14, 15, 20, 25 bzw. 26 hergestellt, wodurch es gelingt die Fasern in den Matrix-Werkstoff einzubetten, und zwar vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind. Auf diese Weise bleibt das Handling des Pulvers weitgehend unbeeinflusst vom Volumenanteil des Fasermaterials. Es kann mit PA12 als Matrix-Material und mit einem Volumenanteil der Carbonfasern von 30% eine Steigerung der Zugfestigkeit um 300% und eine Steigerung des E-Moduls um den Faktor 9 erzielt werden.

20

25

Wenn als Matrix-Werkstoff ein thermoplastischer Kunststoff verwendet wird, können erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Material schon dann erzielt werden, wenn anstelle der Fasern Flocken verwendet werden, solange deren Abmessungen eine vorzugsweise vollständige Einbettung in die Pulverteilchen zulassen. Dieser Aspekt wird ausdrücklich in den Gegenstand der Erfindung einbezogen.

30

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem Kunststoffwerkstoff gebildet ist, wählt man die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern aus. 6

PCT/EP2005/002991

können. Die Breite der Korngrößenverteilung sollte möglichst eng sein, damit die Fließfähigkeit nicht zu stark beeinträchtigt wird.

Der Matrix-Werkstoff kann allerdings auch von einem metallischen Werkstoff gebildet sein. An den Herstellungsverfahren der Pulverteilchen mit eingebetteten Fasern nach den Ansprüchen 15, 20, 25 bzw. 26 ändert sich grundsätzlich nichts.

15 Ein metallisches Matrix-Material wird vorzugsweise mit Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern kombiniert.

In diesem Fall beträgt vorteilhafter Weise die mittlere 20 Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen zwischen 10 und 100, vorzugsweise zwischen 10 und 80 µm. Mit dem Wert d50 ist dasjenige Maß der Korngröße gemeint, das von 50% der Pulverteilchen unter- und von 50% der Pulverteilchen überschritten wird.

25

30

5

WO 2005/090449

Die Faserlängenverteilung wird so gewählt, dass ein möglichst geringer Prozentsatz der Fasern aus der Oberfläche der beim Schmelzsprühen oder Sprühtrocknen entstehenden Partikel herausragen. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass die mittlere Länge L50 der Fasern maximal dem Wert der mittleren Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen entspricht.

Ein erstes vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines 35 Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, ist Gegenstand des Anspruchs 14. Mit diesem Verfahren lassen sich in Abhängigkeit von den veränderbaren Prozessparametern im Wesentlichen sphärische Pulverteilchen erzeugen, die sich zwar aus einer Vielzahl kleinerer Partikel zusammensetzen, jedoch eine ausreichend sphärische und glatte Oberfläche aufweisen, um bei rapid prototyping Verfahren problemlos verwendet werden zu können.

- Dieses Verfahren kann gleichermaßen vorteilhaft in Anwesenheit einer zweiten Phase in Form einer versteifenden oder verstärkenden Faser durchgeführt werden. Als flüssige Phase der Suspension kommen alle Flüssigkeiten in Betracht, die eine gleichmäßige
- Verteilung der Mikropulver-Partikel und optional der verstärkenden Phase erlauben. Ein weiterer relevanter Aspekt bei der Auswahl der Flüssigkeit ist die Eigenschaft, dass sie schnell und rückstandslos verdampft oder verdunstet.

Vorzugsweise wird bei diesem Verfahren, soweit der Matrix-Werkstoff aus der Gruppe der Thermoplaste gewählt ist, Mikropulver mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm und optional

- Fasern, vorzugsweise mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 μm, vorzugsweise von 40 bis 70 μm verwendet. Der Wert L50 bezeichnet diejenige Länge, die von 50% der Fasern über- und von 50% der Fasern unterschritten wird.
- Für den Matrix-Werkstoff Metall gibt Anspruch 17 vorteilhafte Abmessungen der Teilchen an.

20

35

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers ist Gegenstand des Anspruchs 20. Es ist hauptsächlich für thermoplastische Werkstoffe interessant, jedoch grundsätzlich auch für metalli sche Materialien anwendbar. Der Schritt des Kühlens ist bei thermoplastischen Werkstoffen unabdingbar, damit das Material so weit versprödet wird, dass es mahlbar ist. Vorteilhafter Weise erfolgt das Kühlen mittels flüssigem Stickstoff. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 22 bis 24.

5

25

30

35

Gasstroms.

Weitere Alternativen des Herstellungsverfahrens sind das sogenannte "Prillen" gemäß Anspruch 25 oder das Schmelzsprühen gemäß Anspruch 26, welches ebenfall sfür metallische und thermoplastische Materialien anwen dbar ist.

Das Überführen des Matrix-Werkstoffs, wie z.B. ein es
Thermoplasten, in die flüssige Phase kann beispiel sweise
durch Verwendung eines Lösungsmittels erfolgen. Die
Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dad urch
vorgenommen werden, dass das Lösungsmittel in den
gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Dies kann
beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten
geschehen. Dabei kann die den Tröpfchen entzogene
Verdampfungsenergie zur Beschleunigung der Verfestigung
herangezogen werden. Ergänzend kann aktiv geheizt werden.

Wichtige Prozessparameter zur Einstellung der gewünschten Korngrößenverteilung sind: Temperatur der flüssigen Phase bzw. der Schmelze; Viskosität und Oberflächenspannung der flüssigen Phase bzw. der Schmelze; Düsendurchmessex; Geschwindigkeit, Volumenstrom, Druck und Temperatur des

Beim Schmelzsprühen nach Anspruch 26 erfolgt die Zerstäubung der Schmelze vorzugsweise in einem Heißgasstrahl.

Mit dem erfindungsgemäßen Pulver, das unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist, lässt sich der Anwendungsbereich von Bauteilen oder Formteilen, die mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierter generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) - oder der Laser-Schmelz-Technologie, generiert worden sind, deutlich erweitern. Mit der Erfindung kann somit erstmals ein derartiges schichtaufbauendes Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen Formkörpern mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen herangezogen werden. Denn bislang waren die mechanischen Eigenschaften des Materials so gering, dass selbst mit versteifenden Strukturen eine Anwendung in thermisch und/oder mechanisch anspruchsvollen Bereichen nicht möglich war.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von 20 Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Es zeigen:

10

15

35

Figur 1 eine Prinzipskizze zur Darstellung des 25 Funktionsprinzips des schichtaufbauenden Verfahrens;

Figur 2 die Einzelheit II in Figur 1;

Figur 3 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur 30 Herstellung des Pulvers nach einer ersten Ausführungsform;

Figur 4 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung;

Figur 5 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Variante der Erfindung;

Figur 6 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur 5 Herstellung des Pulvers nach Figur 5 entsprechend einer Ausführungsform;

Figur 7 die schematische Darstellung eines anderen Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach Figur 5 ;

Figur 8 die schematische Ansicht eines Ausschnitts eines Bauteils, welches unter Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers herstellbar ist; und

15 Figur 8A die Einzelheit VIII in Figur 8.

10

In Figur 1 ist schematisch dargestellt, wie ein Bauteil mittels schichtaufbauender Verfahren hergestellt wird. Man erkennt, dass auf eine in einen Bauraum stufenweise 20 absenkbare Plattform 10 sukzessive Pulverschichten 12-1, 12-2, ... 12-n der Dicke S aufgebracht werden. Nach dem Aufbringen einer Lage werden die Partikel 18 (siehe Figur 2) von einem Energiestrahl aus einer Energiequelle 16 an gezielten Bereichen selektiv auf- oder angeschmolzen, 25 wodurch die in der Figur schraffiert angedeuteten Bereiche 14 entstehen, welche hierdurch Bestandteil des herzustellenden Bauteils werden. Die Plattform wird anschließend um die Schichtdicke S abgesenkt, woraufhin eine neue Pulverschicht der Schichtdicke S aufgebracht 30 wird. Der Energiestrahl überstreicht erneut eine vorgegebene Fläche, wodurch die entsprechenden Bereiche aufgeschmolzen und mit den in der vorhergehenden Lage aufgeschmolzenen Bereichen verschmolzen bzw. verbunden werden. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein 35 vielschichtiger Pulverblock mit eingebettetem Formkörper

komplexer Struktur. Der Formkörper wird aus dem Pulverblock entfernt und in der Regel manuell von anhaftendem oder angesintertem Restpulver gereinigt.

- 5 Die Schichtdicke wird je nach Anwendungsgebiet zwischen 20 und 300 µm gewählt, wobei wie aus Figur 2 ersichtlich die Mehrzahl der Pulverteilchen 18 einen Korndurchmesser D von etwa 1/3 der Schickstärke S haben.
- Herkömmlich ist das Pulver von einem Thermoplasten, beispielsweise PA 11 oder PA 12 gebildet, wodurch die mechanische Festigkeit der Formkörper begrenzt bleibt, was durch den kleinen E-Modul im Bereich von 1,4 GPa und die geringe Zugfestigkeit im Bereich von 40 bis 50 MPa bedingt ist.

Zur Herstellung von Formkörpern mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften gibt die Erfindung verschiedene Ansätze, die im Folgenden näher beschrieben werden:

#### Ausführungsform 1:

20

Das Pulver hat einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen (18) vorliegenden Matrix-Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylen-Oxy-1,4-Phenylen-Oxy-1,4-Phenylen-Carbonyl-1,4-Phenylen der allgemeinen Formel

gebildet ist.

Ein solcher Werkstoff ist beispielsweise unter dem

Handelsnamen "PEEK" von der Firma Victrex Plc. zu
beziehen. Die Werkstoffeigenschaften liegen bei einer
Zugfestigkeit von über 90 MPa und einem E-Modul im
Bereich von über 3,5 GPa (gemäß ISO 527). Außerdem
zeichnet sich dieser Werkstoff durch eine extrem gute
Temperaturstabilität aus, so dass die aus ihm gebauten
Formteile auch in thermisch äußerst anspruchsvollen
Bereichen eingesetzt werden können.

Die Herstellung von Pulverteilchen aus diesem Material erfolgt vorzugsweise nach einem der folgenden Verfahren:

- 1. Sprühtrocknen
- 2. Aufmahlen; und
- 3. Schmelzsprühen oder Prillen

20

35

#### Sprühtrocknen

Hierzu wird - wie aus Figur 3 ersichtlich - zunächst eine Suspension mit in eine flüssige Phase, wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch 20 eingerührtem Matrix-Mikropulver 22 erstellt. Die Teilchen des Matrix-Mikropulvers 22 haben Abmessungen, die wesentlich unter der Teilchengröße DP des herzustellenden Pulverteilchens 30 liegen. Dabei ist im Behältnis auf eine gleichmäßige Durchmischung der Phasen zu achten.

Die Suspension wird durch eine nicht näher dargestellte Düse versprüht, wodurch sich Matrix-Mikropulver enthaltende Tröpfchen 32 bilden. Die flüssige Phase 26, im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser Phase garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt der Tröpfchen.

Anschließend wird - beispielsweise in einer

5 nachgeschalteten Heizstrecke - der flüchtige Anteil 26 der Tröpfchen 32 verdampft und/oder verdunstet, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate 30 zurück bleiben.

Diese Agglomerate 30 bilden die im späteren schichtaufbauenden Verfahren zu verwendenden

10 Pulverpartikel. Dementsprechend werden die Prozessparameter des Verfahrens so gewählt, dass die Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung erzeugt

### 15 Aufmahlen:

20

25

30

werden.

Ein alternatives Verfahren besteht darin, dass der Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat von etwa 3 mm Korngröße bezogen werden kann, zu einem geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

Dabei wird zunächst das grobe Granulat auf eine Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung erfolgt beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. In diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in einer Stift- oder Kaskadenmühle aufgemahlen werden. Das gemahlene Pulver wird schließlich - vorzugsweise in einem Windsichter - entsprechend einem zu erreichenden vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei bei weiterer Kühlung erfolgen.

Damit das aufgemahlene Pulver eine ausreichend glatte und vorzugsweise sphärische Oberfläche erhält, ist es von Vorteil, das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, zu unterziehen.

#### Schmelzsprühen bzw. Prillen:

5

30

35

- Eine dritte Verfahrensvariante der Herstellung von Feinpulver aus aromatischem Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon, besteht darin, dass einSchmelzsprühverfahren angewendet wird.
- Dabei wird das Material in einem Tiegel aufgeschmolzen, der einen Anschluss zu einer Sprühdüse hat, mit der das Material zerstäubt wird.
- Dabei verlassen kleine Tröpfchen die Düse. Aufgrund der Oberflächenspannung des Werkstoffs nehmen diese Tröpfchen im Wesentlichen sphärische Form an. Wenn die Tröpfchen anschließend durch eine Kühlstrecke bewegt werden, erstarren sie in dieser sphärischen Form, so dass Pulver in der für das schichtaufbauende Verfahren erwünschten Qualität vorliegt.

Vorzugsweise verwendet man zum Zerstäuben Heissgas. Mittels eines sogenannten Pebble-Heaters wird das Heißgas erzeugt, das zum Versprühen, das heißt zum Zerstäuben des aufgeschmolzenen Materials herangezogen wird

In der Regel wird dem Versprüh-Verfahrensschritt ein Sichtvorgang nachgeschaltet, um Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum zu erhalten.

Alternativ zum Schmelzsprühen kann - soweit es der Matrix-Werkstoff zulässt - auch das Prillen Anwendung finden, bei dem anstatt einer Schmelze eine flüssige Phase des Matrix-Pulvers verwendet wird. Die Flüssige Phase kann beispielsweise durch verflüssigen des Matrix-Werkstoffs mittels eines Lösungsmittels gewonnen werden.

Die übrigen Verfahrensschritte sind analog zum

10 Schmelzsprühen bzw. Sprühtrocknen ausgestattet, wobei die Tröpfchen beim Durchlaufen bzw. Durchfliegen einer Verfestigungsstrecke eine dauerhafte sphärische Form annehmen. Die Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dadurch vorgenommen werden, dass das

15 Lösungsmittel in den gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Dies kann beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten geschehen. Die Verdunstungswärme des Lösungsmittels kann in diesem Verfahrensschritt zur Aufheizung und damit zur Beschleunigung des

20 Verfestigungsprozesses genutzt werden.

### Ausführungsform 2:

5

35

Es wurde - wie schematisch in Figur 4 gezeigt - Pulver mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen 118 vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern 140 verwendet. Der Matrix-Anteil kann von einem Metall oder einem thermoplastischen Kunststoff gebildet sein.

Es wurde folgendes Versuchsbeispiel durchgeführt:

PA12-Pulver mit einer Korngrößenverteilung mit d50 von etwa 50  $\mu$ m wurde mit 10 Vol% Carbonfasern zweier unterschiedlicher Typen mit einer mittleren Faserlänge L50 von etwa 70  $\mu$ m und einer Faserdicke von  $7\mu$ m vermischt. Das so gewonnene Pulver konnte auf handelsüblichen rapid prototyping Maschinen zu fehlerlosen Formkörpern verarbeitet werden.

5

20

25

35

Die mechanischen Eigenschaften des auf der Basis dieses 10 Pulver/Fasergemischs nach dem schichtaufbauenden Verfahren hergestellten Probekörpers konnten gegenüber einem keine Fasern enthaltenden Bauteil erheblich verbessert werden. Im Einzelnen konnte der E-Modul auf über 3,8 GPa und die Zugfestigkeit auf etwa 70 MPa gesteigert werden.

Diese Versuchsergebnisse wurden Ergebnissen mit Bauteilen gegenübergestellt, die durch Spritzgießen von mit Fasern vermischtem PA12 erhalten wurden, wobei die der Spritzgießmasse beigegebenen Fasern in gleicher Volumenkonzentration und gleicher Größenverteilung vorlagen. Die Meßergebnisse zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der nach dem schichtaufbauenden Verfahren gewonnenen Bauteile denjenigen der spritzgegossenen Bauteile in keiner Weise nachstehen. Der E-Modul konnte sogar beim gesinterten Körper noch gesteigert werden.

Wenngleich der Anteil an Fasern im Feinpulver - abhängig 30 von der mittleren Korngöße und deren Verteilung variiert werden kann, kann er in der Regel nicht ohne Probleme über 25% angehoben werden. Um dennoch weiter verbesserte Materialeigenschaften realisieren zu können, bietet sich die dritte Ausführungsform der Erfindung an.

PCT/EP2005/002991

## Ausführungsform 3:

5

20

35

Gemäß der dritten Ausführungsform, die schematisch in Figur 3 verdeutlicht ist, wird ein Pulver geschaffen, das wesentlich höhere Faseranteile, nämlich von über 30 Vol % enthält und das dennoch so beschaffen ist, dass es aufgrund seiner guten Fließfähigkeit in einem schichtaufbauenden Verfahren verwendet werden kann.

**17** 

Die Besonderheit besteht darin, dass die Fasern 240 in im Wesentlichen sphärische Pulver-Formkörper 218, die den Matrix-Werkstoff des herzustellenden Bauteils bilden, eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind, wie das in Figur 5 angedeutet ist.

Für die Herstellung eines solchen Pulvers kommen die vorstehend beschriebenen Verfahren, d.h. das Sprühtrocknen, das Aufmahlen, das Prillen und das Schmelzsprühen mit geringfügiger Modifikation in Betracht:

#### Sprühtrocknen

Dieses Verfahren ist in Figur 6 schematisch dargestellt.
Es unterscheidet sich von dem vorstehend anhand Figur 3
beschriebenen Verfahren nur dadurch, dass in die flüssige
Phase, wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/WasserGemisch 320 neben Matrix-Mikropulver 322 versteifende
oder verstärkende Fasern 340 eingerührt werden. Die
Teilchen des Matrix-Mikropulvers 322 haben Abmessungen,
die wesentlich unter der Teilchengröße DP des
herzustellenden Pulverteilchens 330 liegen. Die
Faserlängen sind ebenfalls so gewählt, dass ihre mittlere

Länge nicht über der mittleren zu erzielenden Korngröße

der Pulverteilchen liegt. Dabei ist im Behältnis erneut auf eine gleichmäßige Durchmischung der Phasen zu achten.

Beim Versprühen der Suspension durch eine nicht näher dargestellte Düse bilden sich Matrix-Mikropulver und Faser(n) enthaltende Tröpfchen 332 bilden. Die flüssige Phase 326, im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser Phase garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt der Tröpfchen.

10

15

- Wenn anschließend der flüchtige Anteil 326 der Tröpfchen 332 verdampft und/oder verdunstet, bleiben erneut im Wesentlichen sphärische Agglomerate 330 zurück. Diese Agglomerate 330 bilden die im späteren schichtaufbauenden Verfahren zu verwendenden Pulverpartikel. Dementsprechend werden die Prozessparameter des Verfahrens so gewählt, dass die Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung erzeugt werden.
- Gute Ergebnisse mit dem Sprühtrocknen lassen sich dann erzielen, wenn Mikropulver mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10μm, vorzugsweise 5μm verwendet werden.
- Wenn Fasern eingerührt sind, sollen diese wenn der Matrix-Werkstoff Kunststoff ist vorzugsweise mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 μm, vorzugsweise von 40 bis 70 μm verwendet werden.
- Bei metallischem Matrix-Werkstoff sind die Längen der Fasern in der Regel kürzer zu wählen. Ein vorteilhafter Bereich für die mittleren Faserlänge L50 liegt zwischen 10 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 10 bis 80 µm.

Vorteilhafter Weise werden die Prozessparameterso eingestellt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen mit einem mittleren Durchmesser D50 von 10 bis 70 µm entstehen.

5

Der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt wird vorteilhafter Weise durchgeführt wird, während die Tröpfchen durch eine Heizstrecke bewegt werden.

10

#### Aufmahlen:

Ein alternatives Verfahren - welches schematisch in Figur 7 dargestellt ist - besteht darin, dass ein Fasern,
15 beispielsweise Carbonfasern 440 enthaltender Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat 450 von etwa 3 mm Korngröße oder Kantenlänge vorliegt, zu einem geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

Dabei wird zunächst erneut das grobe Granulat 450 auf eine Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung erfolgt beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. In diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in einer Stiftmühle – durch 460 angedeutet – aufgemahlen werden. Das gemahlene Pulver wird schließlich in einem Sichter 480 – vorzugsweise in einem Windsichter – entsprechend einem zu erreichenden vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet. Die zu verwendenden Pulverteilchen sind mit 430 bezeichnet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei erneut bei weiterer Kühlung erfolgen. Auch ein optionaler Glättprozess durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro-

bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, kann nachgeschaltet werden.

### Schmelzsprühen bzw. Prillen:

5

Auch die vorstehend beschriebene weitere Verfahrensvariante, nämlich das sogenannte Schmelzsprühen kann zur Herstellung von Pulver nach Figur 5 angewendet wird.

10

Im Unterschied zum vorstehend beschriebenenen Verfahren wird in die aufgeschmolzene Schmelze aus Matrix-Material der Faseranteil eingerührt.

- 15 Alternativ zum Schmelzsprühen kann - soweit es der Matrix-Werkstoff zuässt - wiederum das Prillen Anwendung finden, bei dem statt einer Schmelze eine flüssige Phase des Matrix-Pulvers verwendet wird. Die Flüssige Phase kann beispielsweise durch verflüssigen des Matrix-
- 20 Werkstoffs mittels eines Lösungsmittels gewonnen werden.

Die übrigen Verfahrensschritte sind analog zum Schmelzsprühen bzw. Sprühtrocknen ausgestattet, wobei die die versteifenden Fasern umgebenden Tröpfchen beim

- 25 Durchlaufen bzw. Durchfliegen einer Verfestigungsstrecke eine dauerhafte sphärische Form annehmen. Die Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dadurch vorgenommen werden, dass das Lösungsmittel in den gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Dies kann
- beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten 30 geschehen. Die Verdunstungswärme des Lösungsmittels kann in diesem Verfahrensschritt zur Aufheizung und damit zur Beschleunigung des Verfestigungsprozesses genutzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen erlauben die Verarbeitung sowohl von thermoplastischen Kunststoff-Materialien als auch von metallischen Materialien.

5 Es können auch unterschiedliche Materialien gemischt werden.

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoffmaterial gebildet, werden die Fasern aus der Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern ausgewählt.

Die mittlere Korngröße der sphärischen Pulverteilchen soll grundsätzlich nicht beschränkt sein. Gute Ergebnisse mit handelsüblichen Maschinen lasen sich jedenfalls dann erzielen, wenn die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 µm liegt. Die Fließfähigkeit eines solchen Pulvers lässt sich durch Homogenisierung der Größenverteilung noch steigern.

20

25

10

15

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist, werden die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern ausgewählt. Bei einem solchen Pulver liegt die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen in der Regel auf einem niedrigeren Wert, beispielsweise im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80  $\mu m$ .

Aus der Beschreibung wird klar, dass sich mit dem
erfindungsgemäßen Pulver zur Verwendung bei
schichtaufbauenden Verfahren (pulverbasiertes generative
rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS
(selektives Laser-Sintern) - oder der Laser-SchmelzTechnologie, räumlichen Strukturen bzw. Formkörper

herstellen lassen, deren mechanische und/oder thermische Eigenschaften bislang undenkbar waren.

So lässt sich der E-Modul von PEEK, wenn es mit 10, 20 bzw. 30 Vol% Carbonfasern verstärkt ist, die nach einem der beschriebenen Verfahren in die Pulverteilchen eingebracht oder mit diesen vermischt sind, auf 7, 13,5 bzw. 22,2 GPa steigern, während die Zugfestigkeit auf 136, 177 bzw. 226 MPa angehoben werden kann.

10

15

20

25

30

35

5

Wenn als Matrix-Werkstoff PA12 verwendet wird, ergibt sich mit einem Faseranteil von 10, 20 bzw. 30 Vol % eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie folgt: E-Modul von 3,4 bzw. 6,6 bzw. 13,9 GPa; Zugfestigkeit von 66 bzw. 105 bzw. 128 Mpa.

Damit gelingt es erstmalig, - wie schematisch in den Figuren 8, 8A angedeutet, das schichtaufbauende Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen, komplex geformten, beispielsweise mehrfach gekrümmten Formkörpern 570 mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen 572 heran zu ziehen, wodurch nicht nur extrem leichte, sondern auch thermisch und mechanisch höchst belastbare Bauteile gefertigt werden können.

Selbstverständlich sind Abweichungen von den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen möglich, ohne den Grundgedanken der Erfindung zu verlassen. So können Nachbehandlungsschritte der einzelnen Pulver-Herstellungsverfahren auch für andere Verfahren angewandt werden. Der mittels Mikrokörper durchzuführende Glättvorgang kann selbstverständlich auch bei den beiden alternativ beschriebenen Verfahren angewandt werden.

Die Erfindung schafft somit neue Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung. Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits 5 über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das 10 Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-15 Werkstoff eingebettet sind.

#### Ansprüche

5

10

15

Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von Strukturen räumlichen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) - oder der Laser-Schmelz-Technologie, zumindest mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18) vorliegenden Matrix-Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff Rèpetier einheit Oxy-1, 4-Phenylen-Oxy-1, 4-Phenylen-Carbonyl-1,4-Phenylen

gebildet ist.

20

25

2. Pulver, insbesondere nach Anspruch 1, für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) – oder der Laser-Schmelz-Technologie, mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen (18; 118; 218; 330; 430) vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren

Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern (140; 240; 340; 440).

- 3. Pulver nach Anspruch 2, wobei der Volumenanteil der 5 Fasern (140) bis zu 25%, vorzugsweise bis zu 15%, besonders bevorzugt bis zu 10% beträgt.
- 4. Pulver nach Anspruch 2, bei dem die Fasern (240; 340; 440) in den Matrix-Werkstoff (118; 330) eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind.
- 5. Pulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der Fasern (240; 340; 440) größer als 15%, vorzugsweise größer als 25% ist.
  - 6. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoff gebildet ist.
  - 7. Pulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem höher vernetzten Polyamid, wie z.B. PA11 oder PA12 gebildet ist.

- 25 8. Pulver nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern von Carbon- und/oder Glasfasern gebildet sind.
- 9. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die 30 mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70  $\mu$ m liegt.

- 10. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist.
- 5 11. Pulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern gewählt sind.
- 12. Pulver nach Anspruch 9 oder 10, wobei die mittlere 10 Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80 µm liegt.
- 13. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Länge L50 der Fasern (140; 240) maximal dem Wert der mittleren Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen (118; 218; 330; 430)entspricht.
- 14. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers,
  20 insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im
  Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung
  bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw.
  Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren
  (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren),
- wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen versteifende und/oder verstärkende Fasern eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

30

35

a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (20; 320), wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingerührtem Matrix-Mikropulver (22; 322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße

und optional mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) mit einer Länge, die unter der Abmessung der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

- 5 b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und optional Fasern enthaltenden Tröpfchen (32; 332); und
- c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen 10 Anteils (26; 326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (30; 330) zurück bleiben.
- 15. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 2 bis 13, mit im 15 Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Simtern) - oder 20 der Laser-Schmelz-Technologie, wobei in die aus einem metallischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (330) versteifende und/oder verstärkende Fasern (340) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:
- 25 a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (320), wie z.B. in ein Ethanol— oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingerührtem Matrix-Mikropulver (322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße und mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) mit einer Länge, die unter der Abmessung (DP) der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

- b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und Fasern enthaltenden Tröpfchen (332); und
- 5 c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen Anteils (326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (330) zurück bleiben.
- 16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem Mikropulver (22; 322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10μm, vorzugsweise 5μm und optional Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 μm, vorzugsweise von 40 bis 70 μm verwendet werden.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem Mikropulver (322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10μm, vorzugsweise 5μm und Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 10 bis 100 μm, vorzugsweise von 10 bis 80 μm verwendet werden.

20

30

- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verprühen der Suspension derart erfolgt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen (32; 332) mit einem mittleren Durchmesser d50 von 10 bis 70 µm entstehen.
  - 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt durchgeführt wird, während die Tröpfchen (32; 332) durch eine Heizstrecke bewegt werden.
  - 20. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw.

Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) – oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (430) versteifende und/oder verstärkende Fasern (440) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

- 10 a) Kühlen von grobem Granulat (450) aus optional faserverstärktem Kunststoff unter eine Temperatur, bei der eine Versprödung des Matrix-Werkstoffs eintritt;
  - b) Aufmahlen des gekühlten Granulats; und

15

- c) Sichten des aufgemahlenen Gutes entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, 20 dass der Schritt des Aufmahlens mittels einer Stiftmühle (460) erfolgt.
- 22. Verfahren nach Anspruch 20 öder 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Au£mahlens bei 25 weiterer Kühlung erfolgt.
  - 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt des Sichtens mittels eines Windsichters (480) erfolgt.

- 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B.
- 35 Aerosil, unterzogen wird.

- 25. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. mittels schichtaufbauender Verfahren Formkörpern (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) - oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen versteifende und/oder verstärkende Fasern eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:
- a) Überführen des Matrix-Werkstoffs in eine flüssige 15 Phase;
  - b) optional Einrühren der Fasern in die flüssige Phase;
- c) Verblasen der optional die Fasern enthaltenden 20 flüssigen Phase durch eine Düse zur Ausbildung von optional Fasern enthaltenden Tröpfchen; und
  - d) Leiten der Tröpfchen durch eine Verfestigungsstrecke.
  - 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase durch Aufschmelzen des Matrix-Werkstoffs gewonnen wird und dass die optional die Fasern enthaltende Schmelze verblasen und anschließend durch eine Kühlstrecke geleitet wird.
  - 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerstäubung der Schmelze in einem Heißgasstrahl erfogt.

25

30

PCT/EP2005/002991

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, gekennzeichnet durch den weiteren Verfahrensschritt des Sichtens der Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum.

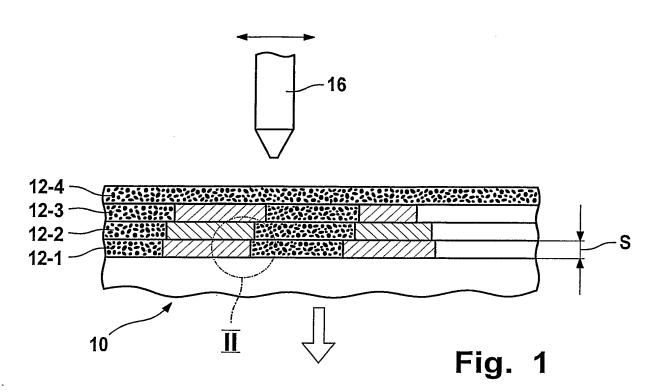
5

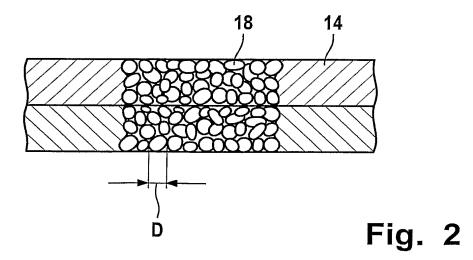
10

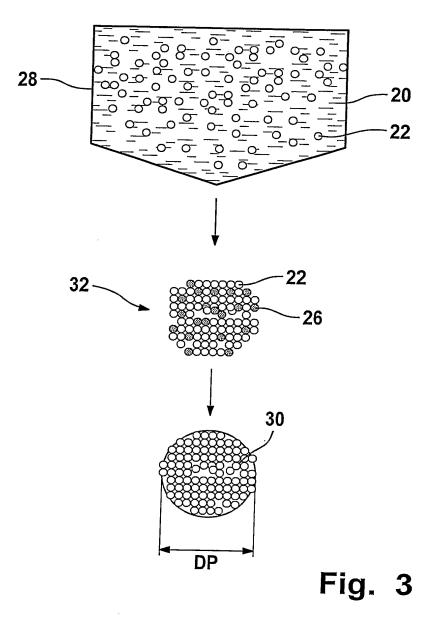
WO 2005/090449

- 29. Verfahren zur Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern) oder der Laser-Schmelz-Technologie, unter Verwendung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 30. Formkörper erhältlich durch ein schichtaufbauendes Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, unter Verwendung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 20 31. Formkörper nach Anspruch 30, mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen.

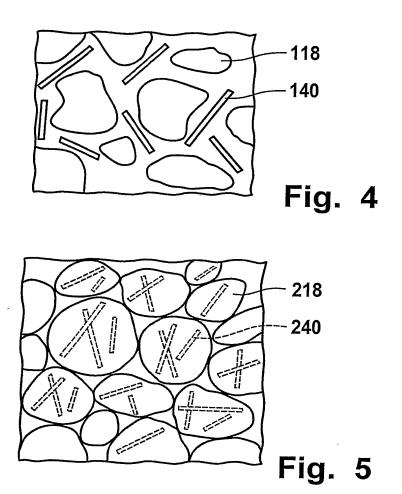
# 1/4

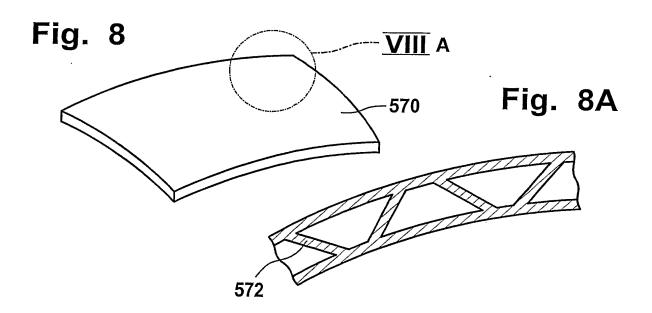






3/4





# 4/4

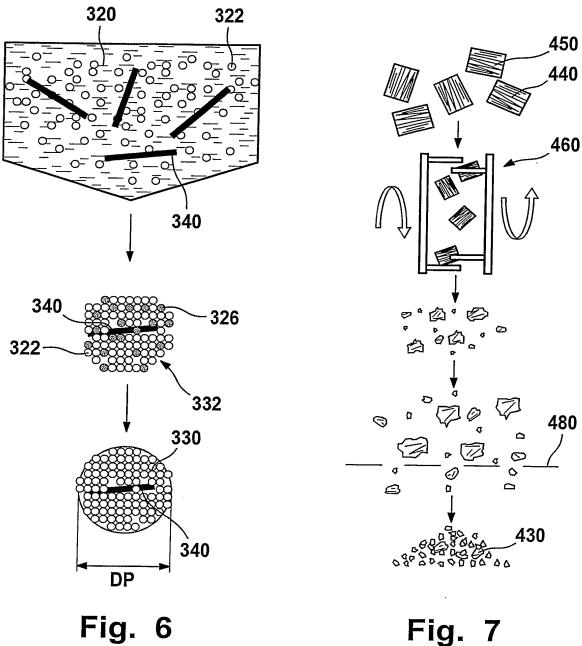


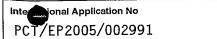
Fig. 7

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interional Application No PCT/EP2005/002991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/12 C08 C08G67/00 C08G65/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 94/15999 A (BASF AG ; AHLERS JUERGEN 1,9,12, X (DE); BUCHERT HERMANN (DE); SCHOENHERR 14,16,18 MICHÁE) 21 July 1994 (1994-07-21) page 2, line 21 - page 2, line 38; claims 1,2,4,6; sequence I15 χ US 5 357 040 A (TEXIER ANN ET AL) 1,9,12, 18 October 1994 (1994-10-18) 14,16,18 column 7, line 51 - column 7, line 59; claim 1 EP 0 377 170 A (HOECHST AG) 1,9,12 X 11 July 1990 (1990-07-11) abstract EP 1 170 318 A (GHARDA CHEMICALS LTD) 1 - 30Α 9 January 2002 (2002-01-09) the whole document Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. ° Special categories of cited documents: \*T\* later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 14/06/2005 7 June 2005 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Puttins, U Fax: (+31-70) 340-3016

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT



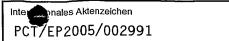
			101/11/2005/002551		
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
WO 9415999	21-07-1994	DE AT AU BR CA CN DE DK WO EP ES GR JP US	4301543 A1 168393 T 5859394 A 9405783 A 2152279 A1 1116428 A 59406455 D1 678109 T3 9415999 A1 0678109 A1 2118378 T3 3027603 T3 3369181 B2 8505180 T 5910558 A	14-07-1994 15-08-1998 15-08-1994 19-12-1995 21-07-1994 07-02-1996 20-08-1998 02-11-1998 21-07-1994 25-10-1995 16-09-1998 30-11-1998 20-01-2003 04-06-1999	
	 N 18-10-1994			08-06-1999	
	A 18-10-1994 A 11-07-1990	DE AT CA DE EP JP	3844457 A1 120105 T 2006904 A1 58909134 D1 0377170 A2 2238027 A	12-07-1990 15-04-1995 30-06-1990 27-04-1995 11-07-1990 20-09-1990	
EP 1170318	A 09-01-2002	GB AT DE EP EP ES US	2364319 A 271575 T 60104369 D1 1170318 A1 1473314 A1 2225426 T3 2003176635 A1 2002040124 A1	21-09-1993 	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interponales Aktenzeichen PCT/EP2005/002991

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08J3/12 C08G65/40 C08G67/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C08G Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie® WO 94/15999 A (BASF AG ; AHLERS JUERGEN 1,9,12, χ (DE); BUCHERT HERMANN (DE); SCHOENHERR 14,16,18 MICHAE) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Seite 2, Zeile 21 - Seite 2, Zeile 38; Ansprüche 1,2,4,6; Sequenz I15 Χ US 5 357 040 A (TEXIER ANN ET AL) 1,9,12, 18. Oktober 1994 (1994-10-18) 14,16,18 Spalte 7, Zeile 51 - Spalte 7, Zeile 59; Anspruch 1 EP 0 377 170 A (HOECHST AG) 1,9,12 X 11. Juli 1990 (1990-07-11) Zusammenfassung EP 1 170 318 A (GHARDA CHEMICALS LTD) 1 - 30Α 9. Januar 2002 (2002-01-09) das ganze Dokument Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14/06/2005 7. Juni 2005 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Puttins, U Fax: (+31-70) 340-3016

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9415999	A	21-07-1994	DE AU BR CN DE DK WO EP GR JP US	4301543 A1 168393 T 5859394 A 9405783 A 2152279 A1 1116428 A 59406455 D1 678109 T3 9415999 A1 0678109 A1 2118378 T3 3027603 T3 3369181 B2 8505180 T 5910558 A	14-07-1994 15-08-1998 15-08-1994 19-12-1995 21-07-1994 07-02-1996 20-08-1998 02-11-1998 21-07-1994 25-10-1995 16-09-1998 30-11-1998 20-01-2003 04-06-1999
US 5357040	A	18-10-1994	KEIN	NE	
EP 0377170	A	11-07-1990	DE AT CA DE EP JP US	3844457 A1 120105 T 2006904 A1 58909134 D1 0377170 A2 2238027 A 5247052 A	12-07-1990 15-04-1995 30-06-1990 27-04-1995 11-07-1990 20-09-1990 21-09-1993
EP 1170318	A	09-01-2002	GB AT DE EP EP ES US	2364319 A 271575 T 60104369 D1 1170318 A1 1473314 A1 2225426 T3 2003176635 A1 2002040124 A1	23-01-2002 15-08-2004 26-08-2004 09-01-2002 03-11-2004 16-03-2005 18-09-2003 04-04-2002